

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46474

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl.⁹

D 0 6 M 15/667

識別記号

庁内整理番号

F I

D 0 6 M 15/667

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-215402

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月25日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1

(72) 発明者 堀江 誠司

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業 株式会社内

(54) 【発明の名称】 繊維用処理剤

(57) 【要約】

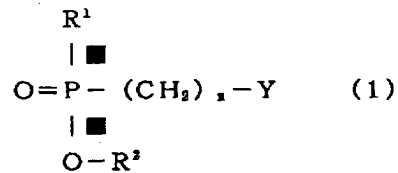
【課題】 ポリエステル系繊維に後加工を処理することにより、非ハロゲン系で耐久性のある難燃性を付与する。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルとジオール成分、ホスフィン酸誘導体から誘導されてなるポリエステルを界面活性剤の存在下に水中に乳化分散させたものを処理剤として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル(A)、ジオール成分(B)および下記一

一般式:

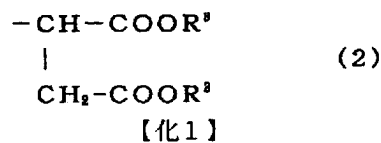


[式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、炭素数1~22のアルキル基、炭素数2~22のアルケニル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~4のアルキレン基置換のアリールアルキル基であり、同一でもよいし、異なってもよく、さらに

般式(1)で示されるホスフィン酸誘導体(C)から誘導されてなるポリエステル(D)を含有してなる繊維用処理剤。

R^1 、 R^2 は互いに環を形成していてもよい; Y は下記一般式(2)または(3)で示される1価の有機基であり、 R^3 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基を表す。]

一般式:



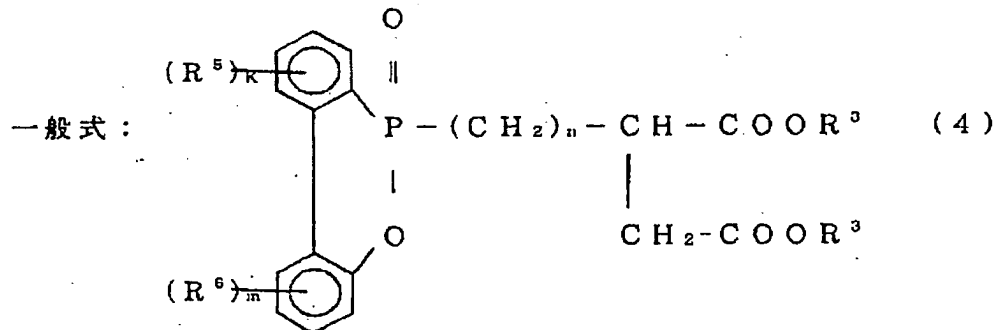
または、

一般式:



【請求項2】 該ホスフィン酸誘導体(C)が下記一般式(4)で示される請求項1記載の繊維処理剤。

【化2】

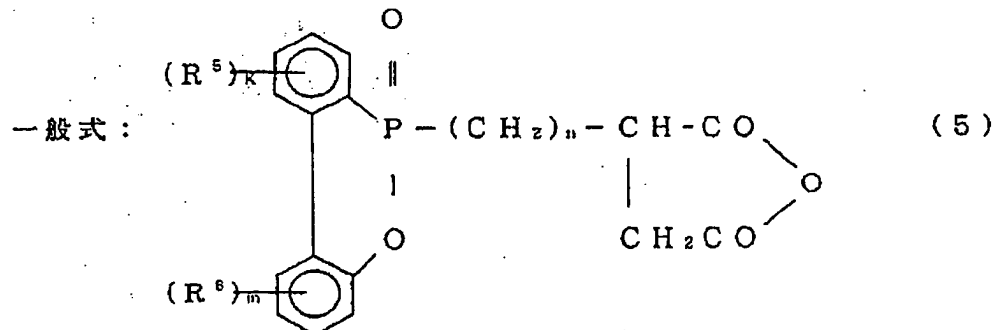


[式中、 R^3 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基を示し、同一でもよいし、異なってもよい。 k 、 m はそれぞれ0~4の整数、 n は0~2の整数を表す]

す]

【請求項3】 該ホスフィン酸誘導体(C)が下記一般式(5)で示される請求項1記載の繊維処理剤。

【化3】



〔式中、R⁵、R⁶は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を示し、同一でもよいし、異なってもよい。k、mはそれぞれ0～4の整数、nは0～2の整数を表す〕

【請求項4】 該ポリエステル(D)の重量平均分子量が500～20,000である請求項1～3いずれか記載の繊維処理剤。

【請求項5】 該ジオール成分(B)がエチレングリコールである請求項1～4いずれか記載の繊維処理剤。

【発明の詳細な説明】

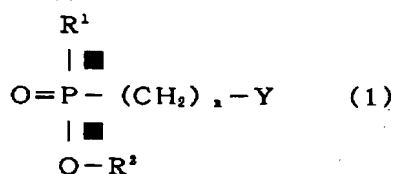
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維用処理剤に関する。更に詳しくは、ポリエステル系合成繊維の難燃加工用処理剤に関する。

【0002】

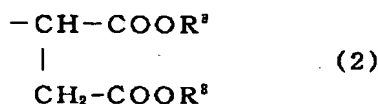
【従来の技術】従来、ポリエステル系合成繊維の難燃加工用処理剤としては、ヘキサブロモシクロドデカンの水性分散液(特開昭57-137377号公報)等が知られている。しかし、環境保護の観点からハロゲン化合物

一般式:



〔式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～22のアルケニル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～4のアルキレン基置換のアリールアルキル基であり、同一でもよいし、異なってもよく、さらに

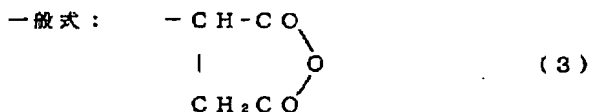
一般式:



または、

【0005】

【化4】



【0006】本発明において、芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル(A)としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などがあげられ、その低級アルキルエステルとしては、C1～4のアルキルエステルがあげられる。好ましいものは、テレフタル酸およびそのジメチルエステルである。

【0007】本発明に用いられるジオール成分(B)の具体例としては、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、アルキレングリコールのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールAに代表される2価の芳香族ヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物

の使用は問題となっており、非ハロゲン系の難燃処理剤がもめられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ハロゲン原子を含まない化合物を用いてポリエステル系合成繊維に後加工で耐久性のある難燃性を付与する処理剤を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、良好な難燃性と耐久性(耐洗濯性、耐ドライクリーニング性など)をポリエステル系合成繊維に後加工で付与する優れた繊維用処理剤を見だし、本発明に到達した。即ち本発明は、芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル

(A)、ジオール成分(B)および下記一般式(1)で示されるホスフィン酸誘導体(C)から誘導されてなるポリエステル(D)を含有してなる繊維用処理剤である。

R¹、R²は互いに環を形成していてもよい; Yは下記一般式(2)または(3)で示される1価の有機基であり、R³は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す。]

などが挙げられる。これらのうち好ましいのはアルキレングリコールで、より好ましくは炭素数が2～10の直鎖または分岐のアルキレングリコールで、エチレングリコールが特に好ましい。また、該ジオール成分は2種以上を併用することも可能である。また、分子量は特に限定されないが、1000以下が好ましく、1000を超えるとリン含量が低くなり、難燃性が低下する。

【0008】前記一般式(1)で示されるホスフィン酸誘導体(C)の置換基R₁、R₂のアルキル基としては炭素数1～22で直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、3-メチルブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ドデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-イコシル基、n-ドコシル基が挙げられ、リン含量の

リル基、フェナントリル基、が挙げられ、フェニル基、
ビフェニル基が好ましい。

【0012】置換基 R_1 、 R_2 のアリールアルキル基としては炭素数1~4のアルキレン基置換のアリールアルキル基であり、ベンジル基、フェネチル基が好ましい。

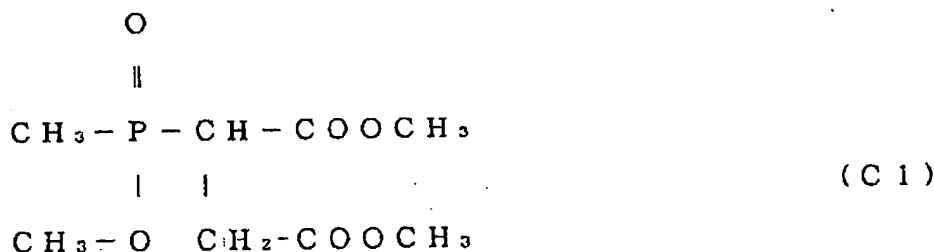
【0010】置換基 R_1 、 R_2 のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

【0014】本発明において、前記一般式（１）で示されるホスフィン酸誘導体（Ｃ）の具体的な例としては、次に示す化合物（Ｃ１）～（Ｃ８）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】置換基 R_1 、 R_2 のアリール基としては炭素数6～14のアリール基であり、たとえばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、オクチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アント

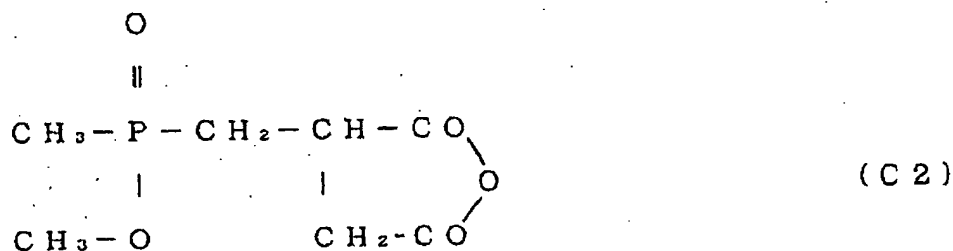
【0015】

【化5】



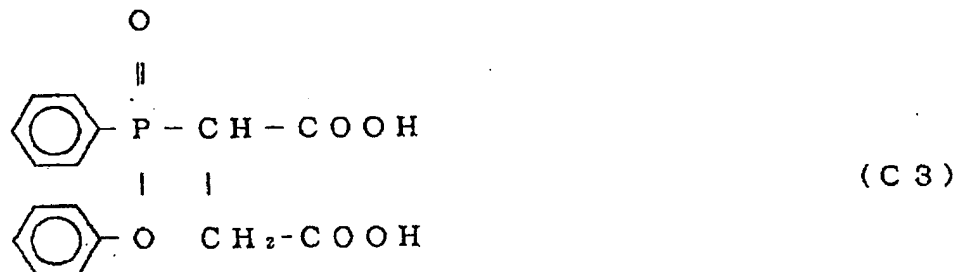
【0016】

【化6】



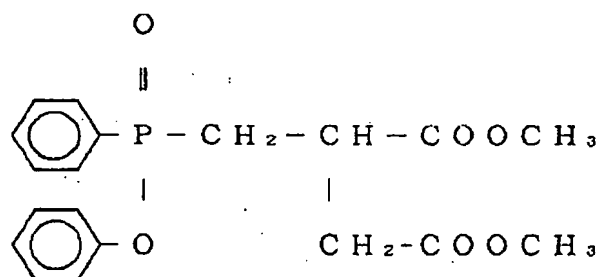
【0017】

【化7】



【0018】

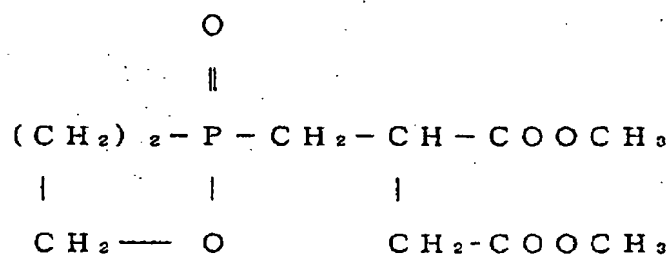
【化8】



(C4)

【0019】

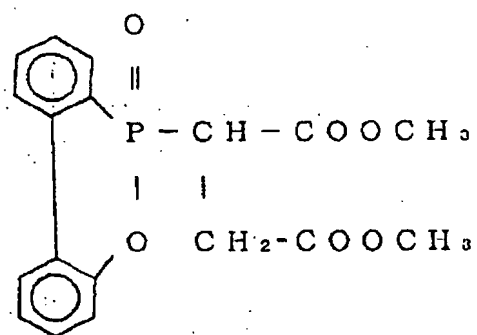
【化9】



(C5)

【0020】

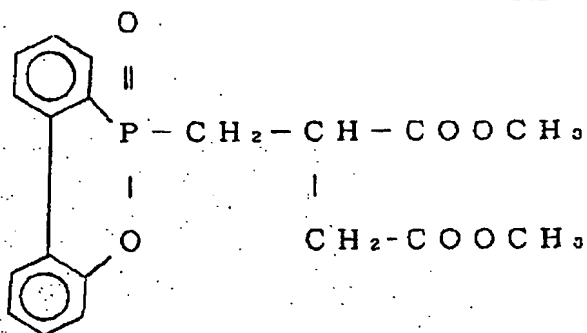
【化10】



(C6)

【0021】

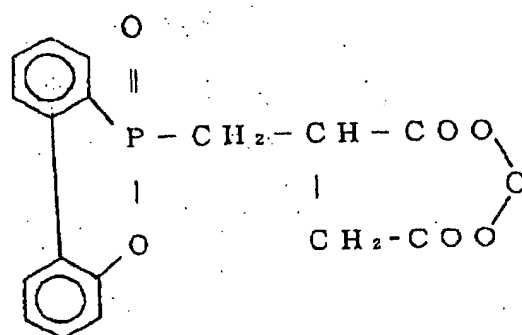
【化11】



(C7)

【0022】

【化12】



(C8)

【0023】本発明に用いるホスフィン酸誘導体(C)としては式中の置換基 R_1 、 R_2 がビフェニル基で互いに環を形成している前記の化合物(C6)、(C7)が特に好ましい。

【0024】該ポリエステル(D)は、従来公知のポリエステル製造法、例えばエステル交換または、エステル化後重縮合する方法により製造することができる。

【0025】本発明におけるポリエステル化合物は、前記(A)、(B)および(C)とを公知の方法により脱水または脱アルコール反応することによって製造できる。該ポリエステル化反応において、(A):(B):(C)のモル比は特に限定されないが、通常1:(1~7):(0.2~5)であり、好ましくは、1:1~5:0.3~3である。

【0026】ポリエステル化合物の重量平均分子量は、通常500~20,000、好ましくは1,000~15,000である。平均分子量が、500未満では、耐久性が不十分であり、20,000を超えると、ポリエステル化合物の分散性が不良であり、またポリエステル系合成繊維への吸着性も不良となる。

【0027】ポリエステル化合物のリン含量は、通常0.5~10重量%、好ましくは1~8重量%である。0.5重量%未満であれば、繊維に処理した場合の難燃性が不十分であり、10重量%を超えると処理されたポリエステル系合成繊維染色物の摩擦堅牢度が低下する。

【0028】該ポリエステル化合物は、通常水または有機溶剤中に分散または溶解させて本発明の繊維処理剤として使用される。該化合物を水に分散させる方法としては、たとえば該化合物と非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤などの界面活性剤と有機溶剤とを配合して均一に溶解し、徐々に湯を加えて乳化分散させる方法がある。

【0029】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン型非イオン界面活性剤(高級アルコールアルキレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アルキレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物、高級アルキルアミンアルキレンオキシド付

加物、脂肪酸アミドアルキレンオキシド付加物など)、多価アルコール型非イオン界面活性剤(アルキルグリコシド、ショ糖脂肪酸エステルなど)があげられる。

【0030】アニオン界面活性剤としては、硫酸エステル塩(高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化脂肪酸エステルなど)、スルホン酸塩(アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩など)、リン酸エステル塩(高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールのアルキレンオキシド付加物リン酸エステル塩など)があげられる。

【0031】有機溶剤としては、トルエン、キシレン、アルキルナフタレンなどの芳香族炭化水素類;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類;ジオキサン、エチルセロソルブなどのエーテル類;ジメチルホルムアミドなどのアミド類;ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類;メチレンクロライド、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素類およびこれらの二種以上の混合物があげられる。

【0032】本発明において適用するポリエステル系合成繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/5-ソジオスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリオキシベンゾイル、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートなどのポリエステル繊維からなる綿、糸、トウ、トップ、カセ、編織物、不織布などがあげられる。さらに上記ポリエステル繊維と他の天然、再生、半合成、合成繊維との混紡、交織織物等があげられる。

【0033】本発明の処理剤は、通常、水で希釈した処理液の形で用いられる。該処理液中の固形分濃度は、10~50重量%である。処理剤の繊維に対する付与量は繊維製品の種類によって異なるが、固形分で通常0.05~30重量%、好ましくは、0.5~20重量%である。付与量が、0.05重量%未満であれば、難燃性が不良となり、30重量%を超えると処理繊維の風合いが

粗硬となる。

【0034】本発明の処理剤をポリエステル系合成繊維に付与する方法としては、高温加圧下（110～130℃、1～3Kg・f/cm²）で吸尽させる吸尽法、バディン法、スプレイ法など通常の方法があげられる。吸尽法以外では、処理温度は常温でよく、処理剤を付与した後、通常の方法で、乾燥および熱処理される。乾燥は、通常80～130℃、30秒～30分間で、熱処理は、通常150～200℃、10秒～10分間である。

【0035】本発明の処理剤はポリエステル系合成繊維を染色する前、染色と同時に、染色した後のいずれの時期に行ってもよく、染色と同時に行う方法が作業効率上好ましい。

【0036】本発明の処理剤は他の繊維加工剤と併用することもできる。このような繊維加工剤としては、柔軟剤、吸水加工剤、帯電防止剤、撈水撈油剤、硬仕上剤、風合い調整剤、スリップ防止剤などがあげられる。

【0037】本発明の処理剤は、特にポリエステル系合成繊維に処理することにより、従来のものに比較して、ハロゲンを含まずに耐久性のある難燃性を付与することができる。

【0038】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、%は重量%を示す。

【0039】製造例1

ジメチルテレフタレート131部、エチレングリコール314部および前記化合物（C4）のホスフィン酸誘導体127部、触媒としてジメチルテレフタレートおよびホスフィン酸誘導体に対し0.1%の酢酸マンガ、0.5%の酢酸リチウムおよび0.03%の三酸化アンチモンを混合し、常圧で160～220℃で3時間加熱してエステル交換反応を行い、ほぼ理論量のメタノールを留去し、次いで系の温度を240℃とし、圧力を徐々に減じ1Torr以下にし、3時間反応させて重量平均分子量5,500、リン含有量4.1%のポリエステルを得た。本ポリエステル150部、ジメチルホルムアミド100部、ノニルフェノールエチレンオキサイド15モル付加物50部を、80℃で均一に溶解し、湯（80℃）700部を徐々に加えて粒子化し、常温まで冷却後、ビスコミル（アイメックス製横型湿式微粉分散機）にて連続的に30分間粉碎し、本発明の処理剤「1」1,000部を得た。「1」は、乳白色の分散液で、粘度300cp（25℃）、平均粒径0.4ミクロン、pHは6.8であった。

【0040】製造例2

ジメチルテレフタレート135部、エチレングリコール
処方：

1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブプロモシクロデカン	400部
ノニルフェノールエチレンオキサイド20モル付加物	30部

434部および前記化合物（C6）のホスフィン酸誘導体125部、触媒としてジメチルテレフタレートおよびホスフィン酸誘導体に対し0.1%の酢酸マンガ、0.5%の酢酸リチウムおよび0.03%の三酸化アンチモンを混合し、常圧で160～220℃で3時間加熱してエステル交換反応を行い、ほぼ理論量のメタノールを留去し、次いで系の温度を250℃とし、圧力を徐々に減じ1Torr以下にし、6時間反応させて重量平均分子量14,500、リン含有量4.2%のポリエステル化合物を得た。本ポリエステル150部、ジメチルホルムアミド100部、ノニルフェノールエチレンオキサイド15モル付加物30部、ラウリルアルコールエチレンオキサイド20モル付加物20部を、80℃で均一に溶解し、湯（80℃）700部を徐々に加えて粒子化し、常温まで冷却後、ビスコミル（アイメックス製横型湿式微粉分散機）にて連続的に30分間粉碎し、本発明の処理剤「2」1,000部を得た。「2」は、乳白色の分散液で、粘度550cp（25℃）、平均粒径0.5ミクロン、pHは7であった。

【0041】製造例3

ジメチルテレフタレート65部、エチレングリコール290部および前記化合物（C7）のホスフィン酸誘導体125部、触媒としてジメチルテレフタレートおよびホスフィン酸誘導体に対し0.1%の酢酸マンガ、0.5%の酢酸リチウムおよび0.03%の三酸化アンチモンを混合し、常圧で160～220℃で3時間加熱してエステル交換反応を行い、ほぼ理論量のメタノールを留去し、その後、実施例2と同様にしてポリエステル化合物を得た。得られたポリエステル化合物は重量平均分子量9,000、リン含有量5.5%であった。本ポリエステル150部、ジメチルホルムアミド100部、ノニルフェノールエチレンオキサイド15モル付加物30部、ラウリルアルコールエチレンオキサイド18モル付加物20部を、80℃で均一に溶解し、湯（80℃）700部を徐々に加えて粒子化し、常温まで冷却後、ビスコミル（アイメックス製横型湿式微粉分散機）にて連続的に30分間粉碎し、本発明の処理剤「3」1,000部を得た。「3」は、乳白色の分散液で、粘度350cp（25℃）、平均粒径0.3ミクロン、pHは6.5であった。

【0042】比較製造例

下記処方の各成分をビスコミル（アイメックス製横型湿式微粉分散機）にて連続的に1時間混合粉碎し、比較の処理剤「4」1,000部を得た。「4」は、淡黄乳白色の分散液で粘度1,000cp（25℃）でpH6.5、平均粒子径0.8ミクロンであった。

ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩
カルボキシメチルセルロースナトリウム塩
水

10部
5部
555部

【0043】＜難燃性試験＞処理剤〔1〕～〔4〕を用いて高温処理と常温処理し、難燃剤としての性能試験をした結果を表1と表2に示す。

【0044】試験方法1（高温処理）

300 g/m²のポリエステル未染色織布を、染料[Kayalon Polyester NavyBlue 2R-SF（日本化薬製）] 2% o. w. f.、分散均染剤[イソトRAP-250（三洋化成工業製）] 0.5 g/l、本発明の処理剤（難燃剤の有効成分15%）15% o. w. f.、比較の処理剤（難燃剤の有効成分40%）7.5% o. w. f.を含む水分

散液中で、浴比1：20により、カラーマスター（辻井染機製染色機）を使用し、130℃×30分間処理し、水洗・乾燥（100℃×3分間）後熱処理（170℃×1分間）した。これを、JIS L-1091のD法に従い難燃性を試験した結果を表1に示す。なお、洗濯はJIS L-1042はドライクリーニングはJIS L-1018に従った。

【0045】

【表1】

処理剤	難燃性（接炎回数）		
	処理乾燥後	洗濯5回後	ドライクリーニング5回後
実施例			
[1]	5	5	5
[2]	5	5	5
[3]	5	5	5
比較例			
[4]	4	4	3
ブランク	1	1	1

【0046】試験方法2（常温処理）

300 g/m²のポリエステル未染色織布を下記の処理浴中でパディング処理（絞り率80%）後、乾燥（10

0℃×5分間）し、ヒートセット処理（190℃×50秒）し、試験法1と同様の難燃性試験を行った。

（処理浴）

染料[Kayalon Polyester Navy Blue 2R-SF（日本化薬製）] 10 g/l
アルギン酸ソーダ 2 g/l
本発明の処理剤（難燃剤の有効成分15%） 200 g/l
比較の処理剤（難燃剤の有効成分40%） 100 g/l

【0047】

【表2】

処理剤	難燃性（接炎回数）		
	処理乾燥後	洗濯5回後	ドライクリーニング5回後
実施例			
[1]	5	5	5
[2]	5	5	5
[3]	5	5	5
比較例			
[4]	4	4	3
ブランク	1	1	1

【0048】

【発明の効果】本発明の処理剤は、ポリエステル系合成繊維に処理することにより、耐久性のある優れた難燃性を示すと同時に、ハロゲン原子を含まないためポリエ

テル系合成繊維の燃焼時においてハロゲン化ガスを発生することがなく、環境保護上にも有効である。上記効果を奏することから本発明の繊維用処理剤は、後加工用ポリエステル系合成繊維用難燃剤として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成9年4月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

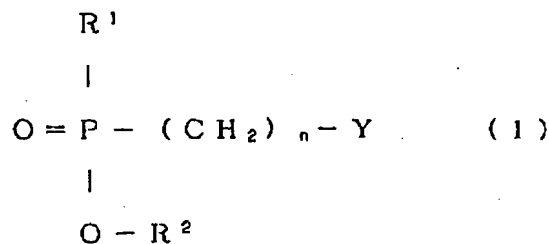
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル（A）、ジオール成分（B）および下記一般式（1）で示されるホスフィン酸誘導体（C）から誘導されてなるポリエステル（D）を含有してなる繊維用処理剤。

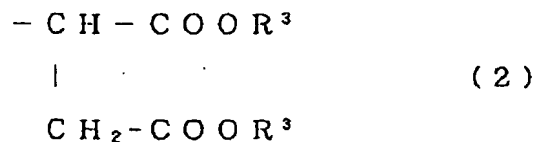
一般式：



〔式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～22のアルケニル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～4のアルキレン基置換のアリールアルキル基であり、同一でもよいし、異なってもよく、さ

らに R^1 と R^2 が互いに結合してリン原子Pと共に環を形成していてもよい；Yは下記一般式（2）または（3）で示される1価の有機基であり、 R^3 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す。〕

一般式：



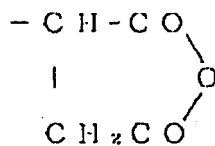
または、

【化1】

(10)

特開平10-46474

一般式：



(3)